

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
	)	
Shuichi TAKAMIYA	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
	)	
Filed: September 17, 2003	)	Confirmation No.: Unassigned
	)	
For: METHOD OF MAKING	)	
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE	)	

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-275050  
Filed: September 20, 2002

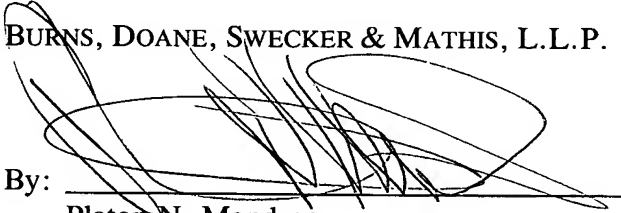
Japanese Patent Application No. 2002-275052  
Filed: September 20, 2002

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: September 17, 2003

By:   
Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

0P03040-1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月20日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-275050

[ST.10/C]:

[JP2002-275050]

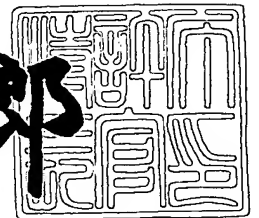
出 願 人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3023957

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y1J0596

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/30  
G03F 7/32  
G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 高宮 周一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059959

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100067013

【弁理士】

【氏名又は名称】 大塚 文昭

【選任した代理人】

【識別番号】 100082005

【弁理士】

【氏名又は名称】 熊倉 禎男

【選任した代理人】

【識別番号】 100065189

【弁理士】

【氏名又は名称】 宍戸 嘉一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096194

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 英人

【選任した代理人】

【識別番号】 100074228

【弁理士】

【氏名又は名称】 今城 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100084009

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 信夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100082821

【弁理士】

【氏名又は名称】 村社 厚夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100086771

【弁理士】

【氏名又は名称】 西島 孝喜

【選任した代理人】

【識別番号】 100084663

【弁理士】

【氏名又は名称】 箱田 篤

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008604

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平版印刷版用支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増加する上部感熱層とを有する感熱性ポジ型平版印刷版を露光後、カチオン界面活性剤を含有するアルカリ性現像液で現像処理することを特徴とする、平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はコンピュータ等のデジタル信号に基づき、赤外線レーザー走査により直接製版できる、いわゆるダイレクト製版に適した感熱性平版印刷版からの製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【0003】

赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生する I R 染料等とを必須成分とし、I R 染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱により I R 染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。

しかしながら、このような赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非

画像部)の溶解性との間の差が未だ充分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、平版印刷版の画像形成能は、記録層表面の赤外線レーザー露光による発熱に依存しているため、支持体近傍では、熱の拡散により画像形成、即ち、記録層の可溶化に用いられる熱量が少なくなり、露光/未露光の差が小さくなってハイライト再現性が不充分であるという問題もあった。

## 【0004】

例えば、現像ラチチュードについては、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料、すなわち、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを含み、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類が、未露光部(画像部)でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働き、且つ、露光部(非画像部)では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという機能を有する従来の平版印刷版材料では殆ど問題となっていなかったが、リスフィルムを介して画像様にUV露光を行い、光の回りこみが起こりやすいため、同様にハイライト再現性が問題となっていた。

## 【0005】

一方、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料においては、赤外線吸収剤等は、未露光部(画像部)の溶解阻止剤として働くのみで、露光部(非画像部)の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、耐傷性に劣る、現像前の状態が不安定なものとなるといった問題を抱えている。

従来、高鮮鋭で鮮明な画像を形成することを目的として、カチオン界面活性剤を含有する赤外線感光性平版印刷版用アルカリ現像処理液が報告されている(例えば、特許文献1参照。)

更に、上記問題点を解決するため、上部に画像形成時の溶解性の変化の大きな感熱層を設けて、下層にアルカリ溶解性の高い層を設けることが提案されており(例えば、特許文献2参照。)。また、アルカリ性現像液に可溶性のポリマーと近赤外線吸収染料を含有する記録層の上へ、さらに耐アルカリ性が該記録層より



も強い近赤外線感応性感光層を上塗り層として設けることが提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、これらの版材によっても依然として露光部分では支持体であるアルミニウムに吸熱されてしまうため熱効率が低く、現像工程におけるアルカリ現像処理液に対する溶解性は満足のいくものではなかった。このため、現像液のアルカリ濃度を上げ、露光部分の溶解性を確保する必要がある。

## 【0006】

また、上述したような画像記録層が積層構造となっている感材を用いた場合、高濃度のアルカリ条件下で画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性は向上するが、未だ不十分であり、画像記録材料表面に僅かに傷があるだけで溶解され、画像部に欠陥を生ずるなどの問題は解決されていない。

従って、非画像部に残膜が生じないようにアルカリ現像液のアルカリ濃度を上げるには限度があり、形成した画像部に欠陥を与えることなく、コントラストの大きな鮮鋭な画像を形成するのは困難であった。そのため、上述したような画像記録層が積層構造となっている感材に対して現像処理に使用するアルカリ現像液の観点から、画像部に欠陥を与えることなく、画像のコントラストをより明瞭なものとし画像の高鮮鋭化を図ることが提案される。

## 【0007】

## 【特許文献1】

特開2002-107954号公報

## 【特許文献2】

特開平10-250255号公報

## 【特許文献3】

特開平2001-166477号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、画像部に欠陥なく高鮮鋭で鮮明な画像を形成することができる、ダイレクト製版用の感熱性ポジ型平版印刷版からの画像形成方法を提供することである。特に、画像形成層が積層構造になっている感熱性ポジ型平版印刷版

からの製版方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、画像形成層が積層構造になっている感熱性ポジ型平版印刷版からの製版において、特定の界面活性剤を含むアルカリ性現像液で現像処理することにより、画像部に欠陥なく且つ露光部の溶解性が十分に高く、高鮮鋭な画像を形成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

従って本発明は、平版印刷版用支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増加する上部感熱層とを有する感熱性ポジ型平版印刷版を露光後、カチオン界面活性剤を含有するアルカリ性現像液で現像処理することを特徴とする、平版印刷版の製版方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず、本発明で使用するアルカリ性現像液（以下、単に現像液ともいう。）について説明する。

本発明で用いる現像液はアルカリ性の水溶液であって、従来公知のアルカリ水溶液の中から適宜選択することができる。

アルカリ水溶液としては、ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖と、塩基とからなる現像液が挙げられ、特に  $\text{pH} 12.5 \sim 14.0$  のものが好ましい。

前記ケイ酸アルカリとしては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであり、例えばケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどのアルカリ金属ケイ酸塩、ケイ酸アンモニウムなどが挙げられる。ケイ酸アルカリは1種単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0011】

上記アルカリ水溶液は、ケイ酸塩の成分である酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ酸化物  $\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す。）との混合比率、

及び濃度の調整により、現像性を容易に調節することができる。

前記アルカリ水溶液の中でも、前記酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  との混合比率 ( $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  : モル比) が 0.5 ~ 3.0 のものが好ましく、1.0 ~ 2.0 のものがより好ましい。

前記  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  が 0.5 未満であると、アルカリ強度が強くなっていくため、平版印刷版原版の支持体として汎用のアルミニウム板などをエッチングしてしまうといった弊害を生ずることがあり、3.0 を超えると、現像性が低下することがある。

#### 【0012】

また、現像液中のケイ酸アルカリの濃度としては、アルカリ水溶液の質量に対して 1 ~ 10 質量% が好ましく、3 ~ 8 質量% がより好ましく、4 ~ 7 質量% が最も好ましい。この濃度が 1 質量% 未満であると現像性、処理能力が低下することがあり、10 質量% を超えると沈澱や結晶を生成しやすくなり、さらに廃液時の中和の際にゲル化しやすくなり、廃液処理に支障をきたすことがある。

#### 【0013】

非還元糖と塩基とからなる現像液において、非還元糖とは遊離性のアルデヒド基やケトン基を持たないために還元性を有しない糖類を意味し、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類される。本発明ではこれらのいずれも好適に用いることができる。

トレハロース型少糖類としては、例えばサッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えばアルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。

糖アルコールとしては、例えば D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシット、アロズルシットなどが挙げられる。さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）なども好適に挙げることもできる。

#### 【0014】

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。

これらの非還元糖は単独でも、二種以上を組み合わせてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましい。

#### 【0015】

前記ケイ酸アルカリ若しくは非還元糖には、塩基としてアルカリ剤を従来公知の物の中から適宜選択して組み合わせることができる。

該アルカリ剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウムなどが挙げられる。

#### 【0016】

さらにモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。

これらのアルカリ剤は単独で用いても、二種以上を組み合わせてもよい。

中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

## 【0017】

本発明で使用する現像液は、上述のようなアルカリ水溶液中に、カチオン界面活性剤を含有する。

使用するカチオン界面活性剤の種類としては、アミン塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩などが挙げられる。

さらに、アミン塩として具体的に、第1級アミン塩（例えば下記式(1)）、第2級アミン塩（例えば下記式(2)）、第3級アミン塩（例えば下記式(3)）、変性アミン塩（例えば下記式(4)～(6)）及びイミダゾリン型アミン塩（例えば下記式(7)）などが挙げられる。

## 【0018】

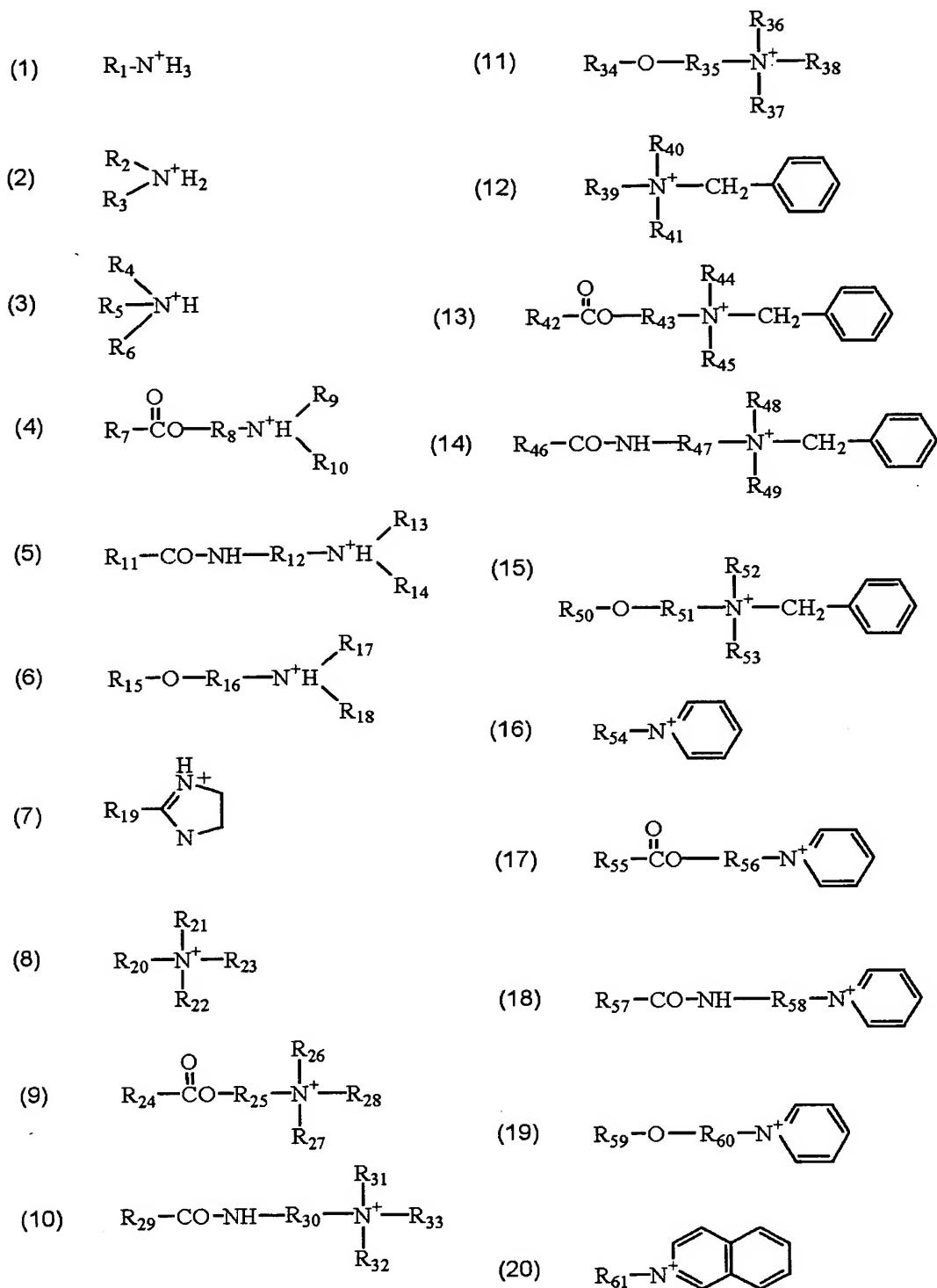
また、第4級アンモニウム塩として具体的に、テトラアルキル第4級アンモニウム塩（例えば下記式(8)）、変性トリアルキル第4級アンモニウム塩（例えば下記式(9)～(11)）、トリアルキルベンジル第4級アンモニウム塩（例えば下記式(12)）、変性トリアルキルベンジル第4級アンモニウム塩（例えば下記式(13)～(15)）、アルキルピリジニウム塩（例えば下記式(16)）、変性アルキルピリジニウム塩（例えば下記式(17)～(19)）、アルキルキノリニウム塩（例えば下記式(20)）、イミダゾリニウム塩（例えば下記式(21)）及びベンゾイミダゾリニウム塩（例えば下記式(22)）などがある。

ホスホニウム塩としてはアルキルホスホニウム塩（例えば下記式(23)）が挙げられる。

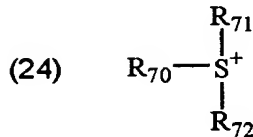
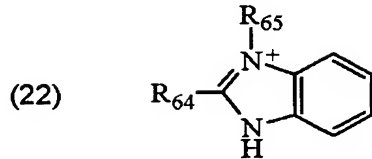
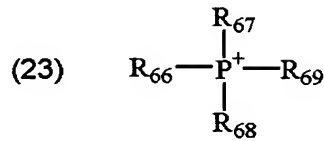
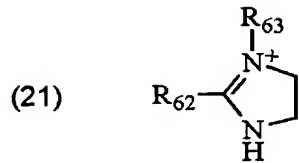
スルホニウム塩としてはアルキルスルホニウム塩（例えば下記式(24)）が挙げられる。

なお、対となる陰イオンについては、例えば各種の酸基イオン、酸エステルイオン（例えば $R-O-SO_3^-$ ）、ハロゲンイオン、水酸イオン（ $OH^-$ ）などがある。

【0019】



【0020】



【0021】

上記式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 、 $R_{39}$ 、 $R_{40}$ 、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{44}$ 、 $R_{45}$ 、 $R_{46}$ 、 $R_{48}$ 、 $R_{49}$ 、 $R_{50}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{53}$ 、 $R_{54}$ 、 $R_{55}$ 、 $R_{57}$ 、 $R_{59}$ 、 $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 、 $R_{63}$ 、 $R_{64}$ 、 $R_{65}$ 、 $R_{66}$ 、 $R_{67}$ 、 $R_{68}$ 、 $R_{69}$ 、 $R_{70}$ 、 $R_{71}$ 、 $R_{72}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素原子数1～18の飽和又は不飽和炭化水素一価基を表す。これらの炭化水素一価基は鎖式又は環式のいずれでもよい。飽和又は不飽和炭化水素一価基の例として、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、フェニル基及びベンジル基などがある。置換基としてはハロゲン、ヒドロキシル基などがある。

また、上記式中、 $R_8$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{30}$ 、 $R_{35}$ 、 $R_{43}$ 、 $R_{47}$ 、 $R_{51}$ 、 $R_{56}$ 、 $R_{58}$ 、 $R_{60}$ は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素原子数1～18の飽和又は不飽和炭化水素二価基を表す。これらの炭化水素二価基は鎖式又は環式のいずれでもよい。これらの炭化水素二価基の例として、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、アリーレン基、アラルキレン基などがある。置換基としてはハロゲン、ヒドロキシル基などがある。

## 【 0 0 2 2 】

上記のようなカチオン界面活性剤は、市場において一般に入手することができる。市販品の例として、塩化トリエチルベンジルアンモニウム（東京化成製、日本ファインケミカル製など）、塩化テトラメチルアンモニウム（東京化成製など）、臭化トリエチルベンジルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、塩化トリオクチルメチルアンモニウム（広栄化学製など）、塩化トリブチルベンジルアンモニウム（広栄化学製など）、塩化トリメチルベンジルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、塩化N-ラウリルピリジニウム（広栄化学製など）、水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、臭化テトラメチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、臭化テトラエチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）、臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム（日本ファインケミカル製など）などがある。

## 【 0 0 2 3 】

これらの界面活性剤の分子量としては、50～10000が好ましく、100～5000がより好ましく、500～3500が最も好ましい。

前記分子量が50未満であると画像部に対する溶解抑止力を得ることができないことがあり、10000を超えると非画像部の現像性が低下することがある。

## 【 0 0 2 4 】

上記界面活性剤の添加量としては、アルカリ性現像液中に0.001～10質量%が適当であり、0.05～5質量%が好ましい。さらに0.1～3質量%が最も好ましい。この添加量が0.001質量%未満であると、形成した画像部の可溶性を十分に抑制できないことがあり、一方10質量%を超えると溶解抑止力が強すぎて現像感度が低下することがある。

上記のような界面活性剤をアルカリ性現像液中に含有させることにより、アルカリ水溶液に可溶性の高い高分子化合物を使用した場合や、アルカリ濃度を高めた場合でも、画像部が溶解して画像欠陥を招くことなく、エッジ調の高鮮鋭で鮮明な画像を形成することが可能となり、ドット部や細線などを含む精細な画像を高鮮鋭に再現することができる。



## 【0025】

現像液には、さらに現像性能を高める目的で、以下のような添加剤を加えることができる。

例えば特開昭58-190952号公報に記載のEDTA、NTAなどのキレート剤、特開昭59-121336号公報に記載の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ などの錯体、米国特許第4,374,920号明細書に記載のテトラメチルデシンジオールなどの非イオン性界面活性剤、特開昭55-95946号公報に記載のp-ジメチルアミノメチルポリスチレンのメチルクロライド4級化合物などのカチオニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ソーダとの共重合体などの両性高分子電解質、特開昭57-192951号公報に記載の亜硫酸ソーダなどの還元性無機塩、特開昭59-75255号公報に記載の有機Si、Tiなどを含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報に記載の有機ホウ素化合物、EP101010号明細書に記載のテトラアルキルアンモニウムオキサイドなどの4級アンモニウム塩等が挙げられる。

また、現像液の表面張力としては、65 dyne/cm以下が好ましく、特に60 dyne/cm以下がより好ましい。現像液の表面張力は例えば振動ジェット法にて測定することができ、測定機器として自動・動的表面張力計 JET型がある。

## 【0026】

本発明におけるアルカリ性現像液の使用態様は特に限定されるものではない。

近年では、特に製版・印刷業界において、製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版材用の自動現像機が広く用いられている。

この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間などに応じて補充液を補充しながら処理することができる。

## 【0027】

この場合、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液を現像補充液として現像液に加えることによって、長時間現像タンク中に現像液を交換することなく多量の画像形成材料を処理できる。本発明のアルカリ現像処理液を使用するに際しても、この補充方式を採用することが好ましい態様である。その場合の現像補充液として、上に説明したアルカリ性現像液の処方を用いることができる。

## 【0028】

前記現像液及び現像補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて上記以外の種々の界面活性剤や有機溶剤などを添加することもできる。有機溶剤としてはベンジルアルコールなどが好ましい。また、ポリエチレングリコールもしくはその誘導体、又はポリプロピレングリコールもしくはその誘導体などの添加も好ましい。

さらに必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸又は亜硫酸水素酸のナトリウム塩若しくはカリウム塩などの無機塩系還元剤、有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

本発明の製版方法は、上記現像方式の他に、実質的に未使用の現像液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式の現像に適用することも可能である。

## 【0029】

上記のアルカリ性現像液を用いて現像処理された平版印刷版は、水洗水や界面活性剤などを含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液（ガム液）で後処理がなされる。この後処理は、これら公知の処理液を種々組み合わせで行うことができる。

## 【0030】

以下に感熱性ポジ型平版印刷版、及びその成分について説明する。

本発明の製版方法を適用する平版印刷版原版は、支持体上に水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂と赤外線吸収染料を含む、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増加する上部感熱層とを有する感熱性ポジ型平版印刷版である。すなわち、表面（露光面）に近い位置に設けられているアルカリ可溶性樹脂と赤外線吸収染料を含む上部感熱層と、支

持体に近い側に設けられているアルカリ可溶性樹脂を含有する下層とを含む。ここで、下層と上部感熱層とを形成する順序は問わない。従って下層を形成した上に上層を積層したものであっても、逆に上層を設けた後に下層を積層したものであってもよい。このような重層型の感熱性平版印刷版の例として、特開2001-166477号公報や、特開11-218914号公報などに開示されているものがある。

#### 〔アルカリ可溶性樹脂〕

本発明において、上部感熱層及び下層に使用される水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂は、水不溶性且つアルカリ水可溶性の高分子化合物（以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する）であって、高分子中の主鎖及び／又は側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体又はこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る上部感熱層及び下層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。

#### 【0031】

ここで用いられるアルカリ可溶性高分子としては、従来公知のものであれば特に制限はないが、（１）フェノール性水酸基、（２）スルホンアミド基、（３）活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。

例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0032】

（１）フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ１つ以上有する低分子化合

物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

#### 【0033】

側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を得るために用いるフェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

#### 【0034】

かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

#### 【0035】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合

性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基 $-NH-SO_2$ と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

## 【0036】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

## 【0037】

さらに、上記の他、前記フェノール基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちのいずれか2種類以上を重合させた高分子化合物、或いは、これらの2種以上の重合性モノマーにさらに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物も好適に挙げられる。

フェノール基を有する重合性モノマー(M1)に、スルホンアミド基を有する重合性モノマー(M2)及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマー(M3)を共重合させる場合の配合比(M1:M2及び／又はM3;質量比)としては、50:50~5:95が好ましく、40:60~10:90がより好ましい。

## 【0038】

アルカリ可溶性高分子化合物が、前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位と、他の重合性モノマーの構成単位とから構成さ

れる共重合体である場合、該共重合体中に、前記酸性基（１）～（３）より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位を１０モル％以上含むことが好ましく、２０モル％以上含むことがより好ましい。

前記モノマー構成単位の含有量が、１０モル％未満であると、十分なアルカリ可溶性が得られずに、現像ラチチュードが狭くなることがある。

前記共重合体の合成方法としては、従来より公知のグラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

#### 【0039】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、下記（m1）～（m12）に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

（m1）２-ヒドロキシエチルアクリレート又は２-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

（m2）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-２-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

（m3）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-２-クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

（m4）アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

#### 【0040】

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

#### 【0041】

本発明においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。

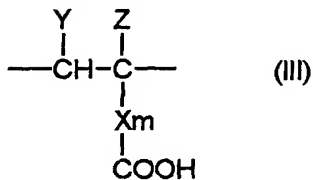
また、本発明においてアルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000のものが好まし

い。

【0042】

また、アルカリ可溶性高分子として更に、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物（以下、（B1）成分ともいう）を併用してもよい。この化合物としてはカルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物であれば何れでもよいが、下記で定義される高分子化合物（b1-1）、（b1-2）が好ましい。

（b1-1）下記一般式(III)で表される重合性モノマー単位を有するアルカリ可溶性高分子化合物（以下、高分子化合物（b1-1）ともいう）



（式中、X<sub>m</sub>は単結合又は2価の連結基を、Yは水素又はカルボキシル基を、Zは水素、アルキル基又はカルボキシル基を表す。）

一般式（III）で表される重合性モノマー単位を構成するモノマーとして、カルボキシル基と、重合可能な不飽和基を分子内にそれぞれ1以上有する重合性モノマーがある。

そのような重合性モノマーの具体例として、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等のα、β-不飽和カルボン酸類を挙げることができる。

【0043】

上記カルボキシル基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマーとしては、例えば下記(1)～(11)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

(1) 2-ヒドロキエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブ



チル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルのメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0044】

(4)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド又はメタクリルアミド。

(5)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7)スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

【0045】

(8)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

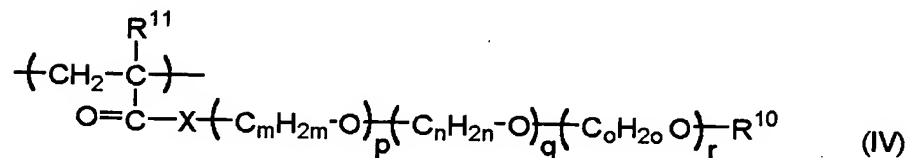
(10)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11)マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルア

ミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

【0046】

また、下記一般式(IV)のモノマーも好ましく用いられる。



式中、XはO、S、又はN-R<sup>12</sup>を表す。R<sup>10</sup>~R<sup>12</sup>は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。m、n、oは、各々独立に、2から5の整数を表し、C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>、C<sub>o</sub>H<sub>2o</sub>は、各々、直鎖でも分岐構造でもよい。p、q、rは各々独立に、0から3、000の整数を表し、p+q+r≧2である。

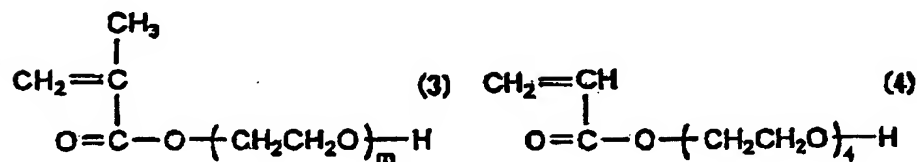
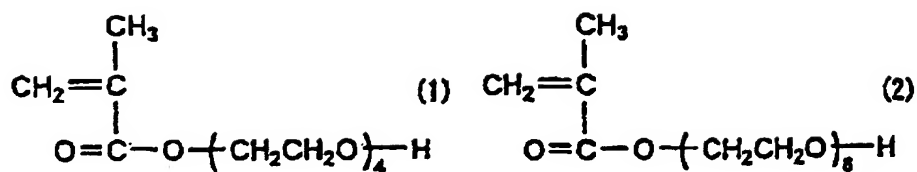
【0047】

R<sup>10</sup>~R<sup>12</sup>におけるアルキル基としては、炭素原子数1~12のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などが挙げられる。p、q、rは好ましくは0から500の整数を表し、更に好ましくは0から100の整数を表す。

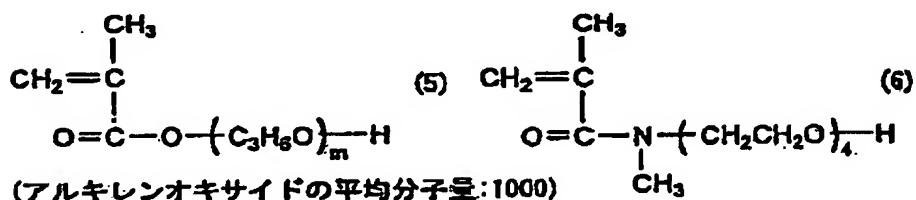
上記一般式(IV)で表される繰り返し単位に相当するモノマーの例を以下に挙げるが、この限りではない。

【0048】

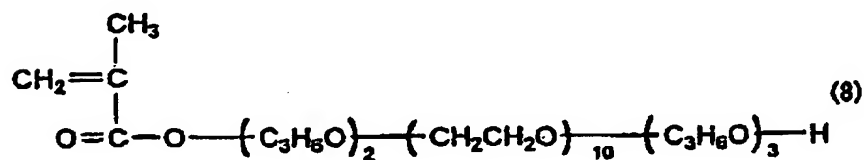
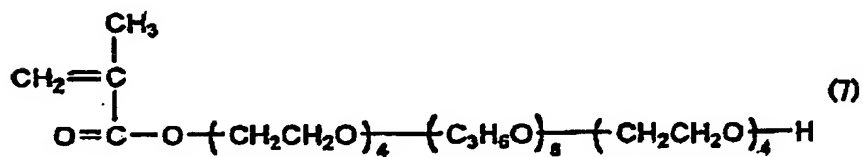
【化1】



(アルキレンオキシドの平均分子量:1000)

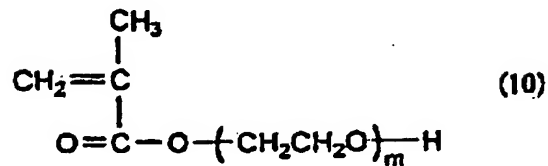
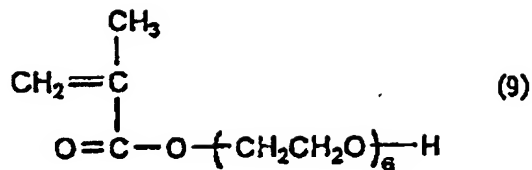


(アルキレンオキシドの平均分子量:1000)

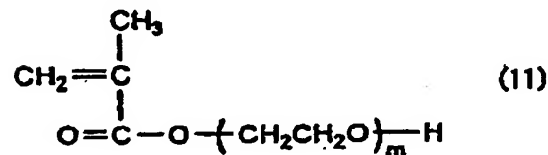


【0049】

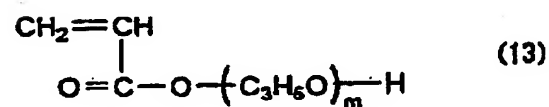
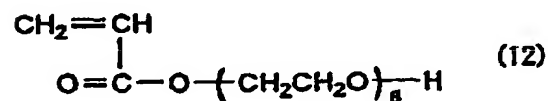
【化2】



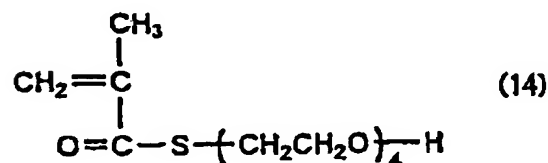
(アルキレンオキシドの平均分子量:500)



(アルキレンオキシドの平均分子量:2000)



(アルキレンオキシドの平均分子量:1500)



【0050】

上記一般式(IV)で表される繰り返し単位は、市販のヒドロキシポリ（オキシアルキレン）材料、例えば商品名プルロニック（Pluronic（旭電化工業（株）製）、アデカポリエーテル（旭電化工業（株）製）、カルボワックス（Carbowax（グリコ・プロダクス））、トリトン（Toriton（ローム・アンド・ハース（Rohm and Haas）製）））。

d Haas製)、およびP.E.G(第一工業製薬(株)製)として販売されているものを公知の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリド又は無水アクリル酸等と反応させることによって製造できる。

別に、公知の方法で製造したポリ(オキシアルキレン)ジアクリレート等を用いることもできる。

#### 【0051】

市販品のモノマーとしては、日本油脂株式会社製の水酸基末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしてブレンマーPE-90、ブレンマーPE-200、ブレンマーPE-350、ブレンマーAE-90、ブレンマーAE-200、ブレンマーAE-400、ブレンマーPP-1000、ブレンマーPP-500、ブレンマーPP-800、ブレンマーAP-150、ブレンマーAP-400、ブレンマーAP-550、ブレンマーAP-800、ブレンマー50PEP-300、ブレンマー70PEP-350B、ブレンマーAEPシリーズ、ブレンマー55PET-400、ブレンマー30PET-800、ブレンマー55PET-800、ブレンマーAETシリーズ、ブレンマー30PPT-800、ブレンマー50PPT-800、ブレンマー70PPT-800、ブレンマーAPTシリーズ、ブレンマー10PPB-500B、ブレンマー10APB-500Bなどが挙げられる。同様に日本油脂株式会社製のアルキル末端ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートとしてブレンマーPME-100、ブレンマーPME-200、ブレンマーPME-400、ブレンマーPME-1000、ブレンマーPME-4000、ブレンマーAME-400、ブレンマー50POEP-800B、ブレンマー50AOEP-800B、ブレンマーPLE-200、ブレンマーALE-200、ブレンマーALE-800、ブレンマーPSE-400、ブレンマーPSE-1300、ブレンマーASEPシリーズ、ブレンマーPKEPシリーズ、ブレンマーAKEPシリーズ、ブレンマーANE-300、ブレンマーANE-1300、ブレンマーPNEPシリーズ、ブレンマーPNPEシリーズ、ブレンマー43ANEP-500、ブレンマー70ANEP-550など、また共栄社化学株式会社製ライトエステルMC、ライトエステル130MA、ライトエステル041MA、ライトアクリレートB0-A、ライトアクリレートEC-A、ライトアクリレートMTG-A、ライトアクリレート130A、ライトアクリレートDPM-A、ライトアクリレートP-200A、ライトアクリレートNP-4EA、ライトアクリレートNP-8EAなどが挙げられる。

#### 【0052】

高分子化合物(b1-1)におけるカルボキシル基と、重合可能な不飽和基と

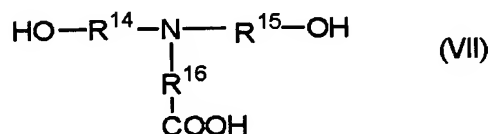
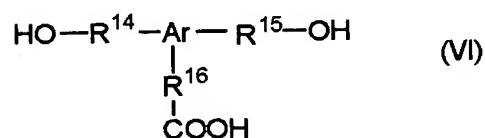
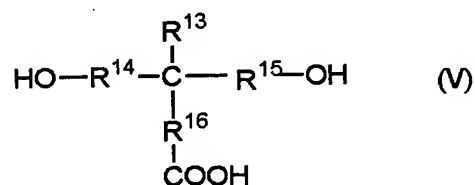
を分子内にそれぞれ1以上有する重合性モノマー成分を有する最小構成単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を2種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られているグラフト共重合、ブロック共重合、ランダム共重合法などを用いることができる。

【0053】

(b 1-2) カルボキシル基を有する下記一般式 (V)、(VI) または (VII) で表されるジオール化合物と下記一般式 (X) で表されるジイソシアネート化合物との反応生成物を基本骨格とするカルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物（以下、高分子化合物 (b 1-2) ともいう。）

【0054】



$\text{R}^{13}$ は水素原子、置換基（例えばアルキル、アリール、アルコキシ、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよいアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素原子数1～8個のアルキル基もしくは炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数6～15個のアリール基を示す。

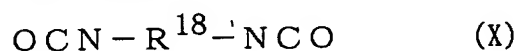
$\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ はそれぞれ同一でも相異していてもよい、単結合、置換基（

例えばアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ及びハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。好ましくは炭素原子数1~20のアルキレン基、炭素原子数6~15のアリーレン基、更に好ましくは炭素原子数1~8個のアルキレン基を示す。

また、必要に応じ、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。なお、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ のうちの2又は3個で環を構成してもよい。

$A_r$ は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を示し、好ましくは炭素原子数6~15個の芳香族基を示す。

#### 【0055】



式中、 $R^{18}$ は置換基(例えばアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。必要に応じ、 $R^{18}$ 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。

#### 【0056】

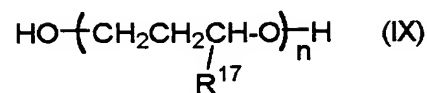
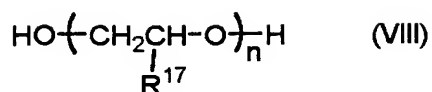
一般式(V)、(VI)又は(VII)で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

即ち、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミドなどが挙げられる。

#### 【0057】

該(b1-2)のカルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、下記一般式(VIII)又は(IX)で表されるジオールを組み合わせた反応生成物であ

ると好ましい。

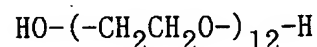
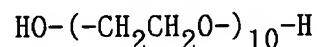
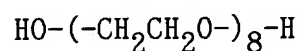
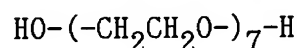
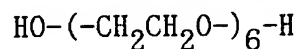
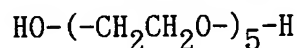
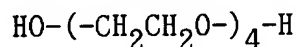
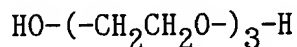


式中、 $\text{R}^{17}$ はそれぞれ水素原子又は炭素原子数1～8のアルキル基を示し、 $n$ は2以上の整数を示す。 $\text{R}^{17}$ における炭素原子数1～8のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基などが挙げられる。

以下に、上記一般式(VIII)又は(IX)で表されるジオールの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】

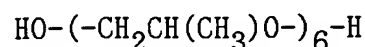
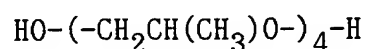
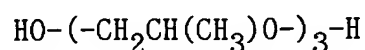
(VIII)の具体例



ポリエチレングリコール (平均分子量1000)

ポリエチレングリコール (平均分子量2000)

ポリエチレングリコール (平均分子量4000)





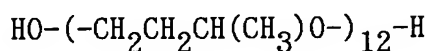
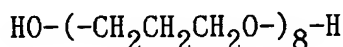
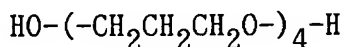
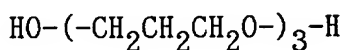
ポリプロピレングリコール（平均分子量1000）

ポリプロピレングリコール（平均分子量2000）

ポリプロピレングリコール（平均分子量4000）

【 0 0 5 9 】

（IX）の具体例



【 0 0 6 0 】

一般式(X)で示されるジイソシアネート化合物として、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、2，4－トリレンジイソシアネート、2，4－トリレンジイソシアネートの二量体、2，6－トリレンジイソシアネート、p－キシリレンジイソシアネート、m－キシリレンジイソシアネート、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、1，5－ナフタレンジイソシアネート、3，3’－ジメチルピフェニル－4，4’－ジイソシアネートなどの如き芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートなどの如き脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、4，4’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン－2，4（又は2，6）－ジイソシアネート、1，3－（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；1，3－ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体などの如きジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物などが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

高分子化合物（b 1－2）の合成に使用するジイソシアネート及びジオール化合物のモル比は好ましくは0．8：1～1．2～1であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類等で処理することによ

り、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

【0062】

(B1) 成分として、上記の高分子化合物 (b1-1) 及び (b1-2) から 1 種単独を使用してもよいし、また 2 種以上を併用してもよい。

(B1) 成分中に含有されるカルボキシル基を有する繰り返し単位の含有量は、該 (B1) 成分の各単量体の総量に基づいて 2 モル%以上であり、好ましくは 2 ～ 7 0 モル%であり、より好ましくは 5 ～ 6 0 モル%の範囲である。

(B1) 成分の好ましい重量平均分子量は、3 0 0 0 ～ 3 0 0, 0 0 0 が好ましく、6, 0 0 0 ～ 1 0 0, 0 0 0 がより好ましい。

【0063】

感光層中におけるアルカリ可溶性樹脂の含有量は、感光層の全固形分質量に対して 3 0 ～ 9 9 質量%が適当で、好ましくは 4 0 ～ 9 5 質量%であり、より好ましくは 5 0 ～ 9 0 質量%である。耐久性及び感度の観点からこの範囲の含有量が適当である。

上記 (B1) 成分を含ませる場合、感光層の全固形分質量に対して 0. 0 0 5 ～ 8 0 質量%の範囲であり、好ましくは 0. 0 1 ～ 5 0 質量%の範囲であり、更に好ましくは 1 ～ 2 0 質量%の範囲である。

【0064】

上部感熱層では未露光部では強い水素結合性を生起し、露光部においては、一部の水素結合が容易に解除される点においてフェノール性水酸基を有する樹脂が望ましく、更に好ましくはノボラック樹脂である。また、もう 1 種類のアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基を有する樹脂と相溶性が低いことからアクリル樹脂であることが好ましく、更に好ましくはスルホアミド基を有するアクリル樹脂である。

下層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、アクリル樹脂が好ましい。さらに、このアクリル樹脂としてスルホアミド基を有するものが特に好ましく、それぞれ 1 種類或いは 2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0065】

上部感熱層中のアルカリ可溶性高分子化合物は、併せて 5 0 ～ 9 0 質量%の添

加量で用いられる。

アルカリ可溶性高分子の添加量が 5 0 質量%未満であると感熱層の耐久性が悪化し、また、9 0 質量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

また、アルカリ性水溶液に対し溶解速度の異なる 2 種類のアルカリ可溶性高分子化合物の混合比は自由である。

好ましくは、アルカリ可溶性高分子化合物中、未露光部では強い水素結合性を生起し露光部において一部の水素結合が容易に解除されるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物が 6 0 ～ 9 9 . 8 質量%で用いられる。

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性高分子化合物が 6 0 質量%以下であると、画像形成性が低下する。

【 0 0 6 6 】

〔赤外線吸収染料〕

本発明で使用する感熱性平版印刷版において、感熱層に用いられる赤外線吸収染料は、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料として知られる種々の染料を用いることができる。

【 0 0 6 7 】

本発明に係る赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和 4 5 年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。

本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【 0 0 6 8 】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭 5 8 - 1 2 5 2 4 6 号、特開昭 5 9 - 8 4 3 5 6 号、特開昭 5 9 - 2 0 2 8 2 9 号、特開昭 6 0 - 7 8 7 8 7 号等に記載されているシアニン染料、特開昭 5 8 - 1 7 3 6 9 6 号、特開昭 5 8 - 1 8 1 6 9 0 号、特開昭 5 8 - 1 9 4 5 9 5 号等に

記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434, 875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0069】

また、染料として米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4, 327, 169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が、特に好ましく用いられる。

また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0070】

これらの赤外線吸収染料は、上部感熱層のみならず、下層にも添加することができる。下層に赤外線吸収染料を添加することで下層も感熱層として機能させることができる。下層に赤外線吸収染料を添加する場合には、上部の感熱層におけるのと互いに同じ物を用いてもよく、また異なる物を用いてもよい。

また、これらの赤外線吸収染料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、感熱層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料と前記アルカリ可溶性樹脂とは同一の層に含ま

れるのが好ましいが、別の層でも構わない。

添加量としては、上部感熱層の場合、印刷版材料全固形分に対し 0.01～50 質量%、好ましくは 0.1～30 質量%、特に好ましくは 1.0～30 質量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。染料の添加量が 0.01 質量%未満であると感度が低くなり、また 50 質量%を超えると上部感熱層の均一性が失われ、上部感熱層の耐久性が悪くなる。

#### 【0071】

下層の場合、下層全固形分に対し 0～20 質量%、好ましくは 0～10 質量%、特に好ましくは 0～5 質量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。下層に赤外吸収染料を添加すると下層の溶解性が低下するが、赤外吸収染料を添加することで露光時に熱による下層の溶解性向上が期待できる。但し、支持体近傍の 0.2～0.3  $\mu\text{m}$  の領域では露光時に熱による溶解性向上が起こらず、赤外吸収染料添加による下層の溶解性低下が感度を低下させる要因となる。従って、先に示した添加量の範囲の中においても、下層の溶解速度が 30 nm を下回る添加量は好ましくない。

#### 【0072】

##### 〔その他の添加剤〕

感熱層の下層を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。また上部感熱層においても、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。添加剤は下層のみに含有させてもよいし、上部感熱層のみに含有させてもよいし、両方の層に含有させてもよい。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。

#### 【0073】

##### －溶解性阻害化合物－

本発明で使用する感熱性平版印刷版は、そのインヒビション（溶解性阻害）を高める目的で、その画像記録層に、種々のインヒビターを含有させることができる。

該インヒビターとしては特に限定されないが、4 級アンモニウム塩、ポリエチ

レングリコール系化合物等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

4 級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリールアンモニウム塩、ジアルキルジアリールアンモニウム塩、アルキルトリアリールアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩、環状アンモニウム塩、二環状アンモニウム塩が挙げられる。

具体的には、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラペンチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、テトララウリルアンモニウムブロミド、テトラフェニルアンモニウムブロミド、テトラナフチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラステアリルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリエチルアンモニウムブロミド、フェニルトリメチルアンモニウムブロミド、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ジベンジルジメチルアンモニウムブロミド、ジステアリルジメチルアンモニウムブロミド、トリステアリルメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ヒドロキシフェニルトリメチルアンモニウムブロミド、N-メチルピリジニウムブロミド等が挙げられる。特に特願 2 0 0 1 - 2 2 6 2 9 7 号、特願 2 0 0 1 - 3 7 0 0 5 9、特願 2 0 0 1 - 3 9 8 0 4 7 明細書記載の 4 級アンモニウム塩が好ましい。

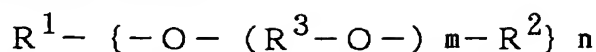
【 0 0 7 5 】

4 級アンモニウム塩の添加量は画像記録層の全固形分量に対して固形分で 0. 1 ~ 5 0 質量%であることが好ましく、さらには、1 ~ 3 0 質量%であることがより好ましい。0. 1 質量%未満では溶解性阻害効果が少なくなり好ましくない。また、5 0 質量%を超えて添加した場合は、バインダーの製膜性に悪影響を与えることがある。

【 0 0 7 6 】

ポリエチレングリコール化合物としては、特に限定されないが、下記構造のも

のが挙げられる。



【0077】

( $R^1$ は多価アルコール残基又は多価フェノール残基、 $R^2$ は水素原子、C1~25の置換基を有しても良いアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキロイル基、アリール基又はアリーロイル基、 $R^3$ は置換基を有しても良いアルキレン残基を示す。mは平均で10以上、nは1以上4以下の整数である。)

【0078】

上記構造のポリエチレングリコール化合物の例としては、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアリールエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリプロピレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールグリセリンエステル、ポリプロピレングリコールグリセリンエステル類、ポリエチレンソルビトールエステル類、ポリプロピレンソルビトールエステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン類、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン類、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン類、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン類が挙げられる。

【0079】

これらの具体例を示すと、ポリエチレングリコール1000、ポリエチレングリコール2000、ポリエチレングリコール4000、ポリエチレングリコール10000、ポリエチレングリコール20000、ポリエチレングリコール50000、ポリエチレングリコール100000、ポリエチレングリコール200000、ポリエチレングリコール500000、ポリプロピレングリコール1500、ポリプロピレングリコール3000、ポリプロピレングリコール4000、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルエーテル、ポリエチレングリコールフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジメチ

ルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジフェニルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールジステアリルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル、ポリエチレングリコールジベヘニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルエーテル、ポリプロピレングリコールエチルエーテル、ポリプロピレングリコールフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジエチルエーテル、ポリプロピレングリコールジフェニルエーテル、ポリプロピレングリコールラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールジラウリルエーテル、ポリプロピレングリコールノニルエーテル、ポリエチレングリコールアセチルエステル、ポリエチレングリコールジアセチルエステル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、ポリエチレングリコールラウリルエステル、ポリエチレングリコールジラウリルエステル、ポリエチレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールセチル酸エステル、ポリエチレングリコールステアロイルエステル、ポリエチレングリコールジステアロイルエステル、ポリエチレングリコールベヘン酸エステル、ポリエチレングリコールジベヘン酸エステル、ポリプロピレングリコールアセチルエステル、ポリプロピレングリコールジアセチルエステル、ポリプロピレングリコール安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールジ安息香酸エステル、ポリプロピレングリコールラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールジラウリル酸エステル、ポリプロピレングリコールノニル酸エステル、ポリエチレングリコールグリセリンエーテル、ポリプロピレングリコールグリセリンエーテル、ポリエチレングリコールソルビトールエーテル、ポリプロピレングリコールソルビトールエーテル、ポリエチレングリコール化エチレンジアミン、ポリプロピレングリコール化エチレンジアミン、ポリエチレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリプロピレングリコール化ジエチレントリアミン、ポリエチレングリコール化ペンタメチレンヘキサミンが挙げられる。

【0080】



ポリエチレングリコール系化合物の添加量は画像記録層の全固形分量に対して固形分で 0.1～50 質量%であることが好ましく、1～30 質量%であることがより好ましい。0.1 質量%未満では溶解性阻害効果が少なく好ましくない。また 50 質量%を超える量を添加した場合、バインダーと相互作用できないポリエチレングリコール化合物が現像液の浸透を促進し、画像形成性へ悪影響を与えることがある。

## 【0081】

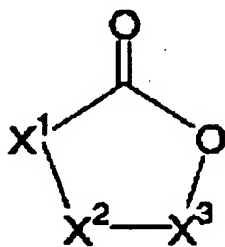
また、上記インヒビション（溶解性阻害）改善の施策を行った場合、感度の低下が生じるが、この場合、ラクトン化合物を添加物することが有効である。このラクトン化合物は、露光部に現像液が浸透した際、現像液とラクトン化合物が反応し、新たにカルボン酸化合物が発生し、露光部の溶解に寄与して感度が向上するものと考えられる。

ラクトン化合物としては、特に限定されないが、下記一般式（L-I）及び一般式（L-II）で表される化合物が挙げられる。

## 【0082】

## 【化3】

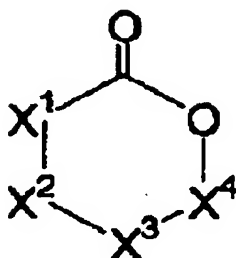
## 一般式 (L-I)



【0083】

【化4】

## 一般式 (L-II)



【0084】

一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) において、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は、環の構成原子又は原子団であって、同じでも異なってもよく、それぞれ独立に置換基を有してもよく、かつ一般式 (L-I) における  $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  の少なくとも一つ及び一般式 (L-II) における  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  の少なくとも一つは、電子吸引性置換基又は電子吸引性基で置換された置換基を有する。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  で表される環の構成原子又は原子団は、環を形成するための二つの単結合を有する非金属原子又は該非金属原子を含む原子団である。

好ましい非金属原子又は非金属原子団は、メチレン基、スルフィニル基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、硫黄原子、酸素原子及びセレンウム原子から選ばれる原子又は原子団であって、より好ましくは、メチレン基、カルボニル基及びスルホニル基から選ばれる原子団である。

【0085】

一般式 (L-I) における  $X^1$ 、 $X^2$  及び  $X^3$  の少なくとも一つ又は一般式 (L-II) における  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  の少なくとも一つは、電子吸引性基を有する。本明細書において電子吸引性置換基は、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値を取る基を指す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol.16, No.11, 1207-1216 等を参考にすることができる。ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値を取る電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.06)、塩素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、臭素原

子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、ヨウ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.18))、トリハロアルキル基 (トリブロモメチル ( $\sigma_p$  値: 0.29)、トリクロロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.33)、トリフルオロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.54))、シアノ基 ( $\sigma_p$  値: 0.66)、ニトロ基 ( $\sigma_p$  値: 0.78)、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基 (例えば、メタンスルホニル ( $\sigma_p$  値: 0.72))、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基 (例えば、アセチル ( $\sigma_p$  値: 0.50)、ベンゾイル ( $\sigma_p$  値: 0.43))、アルキニル基 (例えば、 $C\equiv CH$  ( $\sigma_p$  値: 0.23))、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.44))、カルバモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.36)、スルファモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、オキソ基、ホスホリル基等が挙げられる。

#### 【0086】

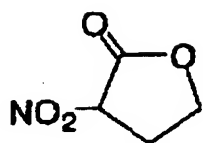
好ましい電子吸引性基は、アミド基、アゾ基、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～9のアリアルスルホニル基、炭素数1～9のアルキルスルフィニル基、炭素数6～9のアリアルスルフィニル基、炭素数6～9のアリアルカルボニル基、チオカルボニル基、炭素数1～9の含フッ素アルキル基、炭素数6～9の含フッ素アリアル基、炭素数3～9の含フッ素アリアル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

より好ましくは、ニトロ基、炭素数1～5のフルオロアルキル基、ニトリル基、炭素数1～5のアルコキシカルボニル基、炭素数1～5のアシル基、炭素数6～9のアリアルスルホニル基、炭素数6～9のアリアルカルボニル基、オキソ基及びハロゲン元素から選ばれる基である。

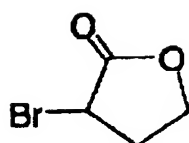
以下に、一般式 (I) 及び一般式 (II) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0087】

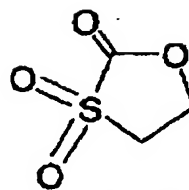
【化5】



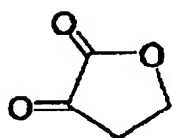
(LI-1)



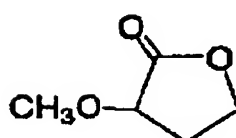
(LI-2)



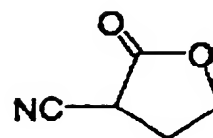
(LI-3)



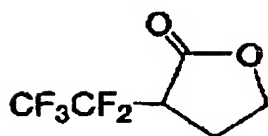
(LI-4)



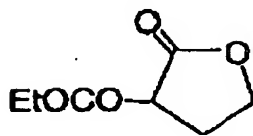
(LI-5)



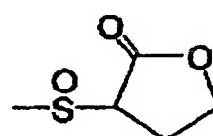
(LI-6)



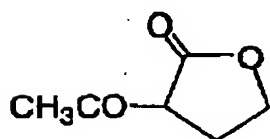
(LI-7)



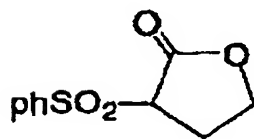
(LI-8)



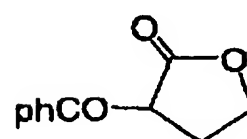
(LI-9)



(LI-10)



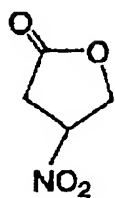
(LI-11)



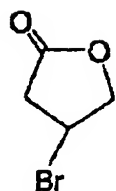
(LI-12)

【0088】

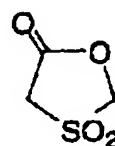
【化6】



(LI-13)



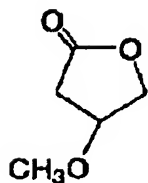
(LI-14)



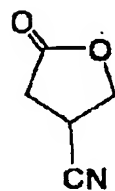
(LI-15)



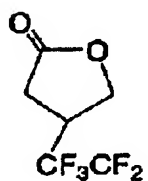
(LI-16)



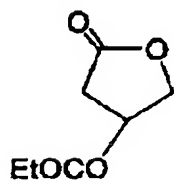
(LI-17)



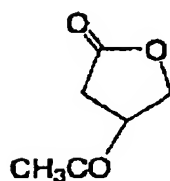
(LI-18)



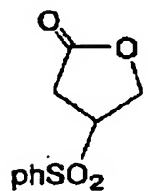
(LI-19)



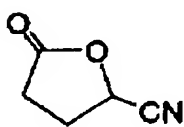
(LI-20)



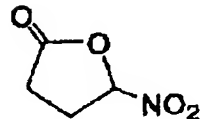
(LI-21)



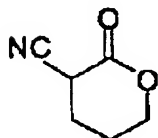
(LI-22)



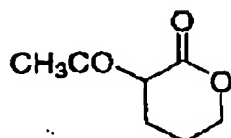
(LI-23)



(LI-24)



(LII-1)



(LII-2)

【0089】

一般式 (L-I) 及び一般式 (L-II) で表される化合物の添加量は、感光層

の全固形分質量に対して固形分で 0.1～50 質量%が好ましく、さらには、1～30 質量%がより好ましい。0.1 質量%未満では効果が少なく、50 質量%を超えて添加した場合、画像形成性が劣る。なお、この化合物は現像液と反応するため、選択的に現像液を接触することが望まれる。

このラクトン化合物は、いずれか一種を用いても、併用してもよい。また 2 種類以上の一般式 (L-I) の化合物、又は 2 種類以上の一般式 (L-II) の化合物を合計添加量が上記範囲内で任意の比率で併用してもよい。

#### 【0090】

また、オニウム塩、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

#### 【0091】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Balet al, Polymer, 21, 423(1980)、特開平 5-158230 号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号明細書、特開平 3-140140 号公報に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4,069,055 号、同 4,069,056 号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 104,143 号、米国特許第 339,049 号、同第 410,201 号、特開平 2-150848 号、特開平 2-296514 号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello

et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

オニウム塩のなかでも、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

#### 【0092】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

#### 【0093】

好適なキノンジアジド類としては*o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる*o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の*o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。

本発明に用いられるオーキノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339～352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたオーキノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

## 【0094】

さらにナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なオーキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものを挙げることができる。

## 【0095】

オーキノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版材料全固形分に対し、1～50質量%、更に好ましくは5～30質量%、特に好ましくは10～30質量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用できるが、数種の混合物として使用してもよい。



## 【 0 0 9 6 】

また、感熱層表面の溶解阻止性の強化とともに表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開 2 0 0 0 - 1 8 7 3 1 8 号公報に記載されているような、分子中に炭素数 3 ～ 2 0 のパーフルオロアルキル基を 2 又は 3 個有する（メタ）アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。

添加量としては、層材料中に占める割合が 0. 1 ～ 1 0 質量％が好ましく、より好ましくは 0. 5 ～ 5 質量％である。

## 【 0 0 9 7 】

## ー現像促進剤ー

また、感度を更に向上させる目的で、酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。

酸無水物類としては環状酸無水物が好ましく、具体的に環状酸無水物としては米国特許第 4,115,128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。非環状の酸無水物としては無水酢酸などが挙げられる。フェノール類としては、ビスフェノール A、2, 2'-ビスヒドロキシスルホン、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

## 【 0 0 9 8 】

更に、有機酸類としては、特開昭 60-88942 号、特開平 2-96755 号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフ

エニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の酸無水物、フェノール類及び有機酸類の印刷版材料中に占める割合は、0.05～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～15質量%、特に好ましくは0.1～10質量%である。

#### 【0099】

##### —界面活性剤—

上部感熱層及び下層中には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP950517公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開昭62-170950号公報、特開平11-288093号公報、特願2001-247351号明細書に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。

#### 【0100】

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE-224, DBE-621, DBE-712, DBP-732, DBP-534、独Tegoco社製、Tegoco Glide 100等のポリアルキレンオキシド変性シリ

コーンを挙げることができる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の印刷版材料中に占める割合は、0.01～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。

#### 【0101】

##### —焼出し剤／着色剤—

本発明で使用する感熱性平版印刷版の上部感熱層及び下層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されている $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

#### 【0102】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレットラクトン、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレン

ブルー（C I 5 2 0 1 5）などを挙げるができる。また、特開昭 6 2 - 2 9 3 2 4 7 号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0. 0 1 ~ 1 0 質量%、好ましくは 0. 1 ~ 3 質量%の割合で添加することができる。

【0 1 0 3】

ー可塑剤ー

更に本発明で使用する感熱性平版印刷版における上部感熱層及び下層中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0 1 0 4】

ーワックス剤ー

また、感熱性平版印刷版の上部感熱層及び下層中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、米国特許第 6 1 1 7 9 1 3 号明細書、特願 2001-261627 号明細書、特願 2002-032904 号明細書、特願 2002-165584 号明細書に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルを有する化合物などを挙げることができる。

添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が 0. 1 ~ 1 0 質量%、より好ましくは 0. 5 ~ 5 質量%である。

【0 1 0 5】

感熱性平版印刷版における上部感熱層及び下層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチル

アセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

【0106】

また、塗布に用いる溶剤としては、原則的に、上部感熱層に用いるアルカリ可溶性高分子と下層に用いるアルカリ可溶性高分子に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましいが、新たな機能を付与するために積極的に部分相溶を行う事も可能である。

2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下層に含まれる共重合体と、上部感熱層に含まれるアルカリ可溶性樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法、上部感熱層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去させる方法等が挙げられる。以下、これらの方法について詳述するが、2つの層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

【0107】

下層に含まれる共重合体と上部感熱層に含まれるアルカリ水溶液可溶性樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法は、アルカリ水溶液可溶性樹脂を塗布する際に、下層に含まれる特定共重合体及びこれと併用される共重合体のいずれもが不溶な溶媒系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、メチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等のアルカリ水溶液可溶性樹脂を溶解する溶剤に不溶な下層成分を構成する特定モノマーを共重合成分として含む共重合体を選択し、該下層成分を構成する共重合体を溶解する溶剤系を用いて該共重合体主体とする下層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ水溶液可溶性樹脂を主体とする上部感熱層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等下層成分を溶解しない溶剤を用いて塗布することにより二層化が可能になる。

【0108】

一方、二層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法は、ウェブの走行方

向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成できる。

2つの層が本発明の効果を十分に発揮するレベルにおいて層間を部分的に相溶させる方法としては、上記溶剤溶解性の差を利用する方法、2層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法何れにおいても、その程度を調整することによって可能となる。

#### 【0109】

支持体に塗布する塗布液は、これらの成分を好適な溶媒に溶解して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量%である。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

上部感熱層塗布時に下層へのダメージを防ぐため、上部感熱層塗布方法は非接触式である事が望ましい。また接触型ではあるが溶剤系塗布に一般的に用いられる方法としてバーコーター塗布を用いる事も可能であるが、下層へのダメージを防止するために順転駆動で塗布することが望ましい。

#### 【0110】

この感熱性平版印刷版の支持体上に塗布される下層を構成する全材料の塗布量は、 $0.5 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは $0.6 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。 $0.5 \text{ g/m}^2$ 未満であると耐刷性が低下する原因となり、 $4.0 \text{ g/m}^2$ を超えると画像再現性が劣化したり感度が低下したりするため好ましくない。

また上部感熱層を構成する全材料の塗布量は $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは $0.08 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ の範囲である。 $0.05 \text{ g/m}^2$ 未満であると現像ラチチュード、耐傷性が低下する原因となり、 $1.0 \text{ g/m}^2$ を超えると感度が低下するため好ましくない。

上下層を合わせた塗布量としては、 $0.6 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあ

ることが好ましく、更に好ましくは $0.7 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。 $0.6 \text{ g/m}^2$ 未満であると耐刷性が低下する原因となり、 $4.0 \text{ g/m}^2$ を超えると画像再現性が劣化したり感度が低下したりするため好ましくない。

#### 【0 1 1 1】

##### 〔支持体〕

感熱性平版印刷版に使用される親水性支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸法的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

#### 【0 1 1 2】

支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。

#### 【0 1 1 3】

特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このようにアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ $0.1 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$ 程度、好ましくは $0.15 \text{ mm} \sim 0.4 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.2 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$ である。

## 【 0 1 1 4 】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【 0 1 1 5 】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が 1 ~ 8 0 重量%溶液、液温は 5 ~ 7 0 ℃、電流密度 5 ~ 6 0 A / d m<sup>2</sup>、電圧 1 ~ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は 1 . 0 g / m<sup>2</sup> より少ないと耐刷性が不充分であつたり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。親水化処理としては、米国特許第 2 , 7 1 4 , 0 6 6 号、同第 3 , 1 8 1 , 4 6 1 号、第 3 , 2 8 0 , 7 3 4 号及び第 3 , 9 0 2 , 7 3 4 号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭 3 6 - 2 2 0 6 3 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国



特許第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号、同第4, 689, 272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0116】

本発明で使用する感熱性ポジ型平版印刷版は、支持体上に少なくともポジ型感熱層と下層の2層を積層して設けたものであるが、必要に応じて支持体と該下層との間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや $\beta$ -アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0117】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～

20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、感光層の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。上記の被覆量が $2 \text{ mg/m}^2$ よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、 $200 \text{ mg/m}^2$ より大きくても同様である。

#### 【0118】

上記のようにして作成された感熱性平版印刷版は、画像様に露光され、その後、上記に詳述したアルカリ性現像液にて現像処理を施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

#### 【0119】

現像処理された版は、その後、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きなどして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

#### 【0120】

以上のようにして本発明の製版方法により得られた平版印刷版は所望により不

感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

#### 【0 1 2 1】

整面液の塗布量は一般に  $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$  (乾燥重量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ (たとえば富士写真フイルム (株) より販売されているバーニングプロセッサ: 「BP-1300」) などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で 1 ~ 20 分の範囲が好ましい。

#### 【0 1 2 2】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

#### 〔感熱性平版印刷版原版の作製〕

0.3 mm 厚のアルミニウム板 (材質 1 0 5 0) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと 4 0 0 メッシュのパミスー水懸濁液を用い、こ

の表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。

洗浄後、このアルミニウム板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗した後、さらに20%硝酸水溶液に20秒間浸漬し、再度水洗した。このときの砂目立て表面のエッチング量は、約3 g/m<sup>2</sup>であった。

【0123】

次に、このアルミニウム板を7%硫酸を電解液として、電流密度15 A/dm<sup>2</sup>の直流電流で3 g/m<sup>2</sup>の陽極酸化被膜を設けた後、水洗、乾燥した。

これを、30℃の珪酸ナトリウム2.5%水溶液で10秒処理し、下記下塗り層用塗布液を塗布し、80℃下で15秒間乾燥して支持体を得た。乾燥後の下塗り層の乾燥塗布量は、15 mg/m<sup>2</sup>であった。

【0124】

<下塗り層用塗布液>

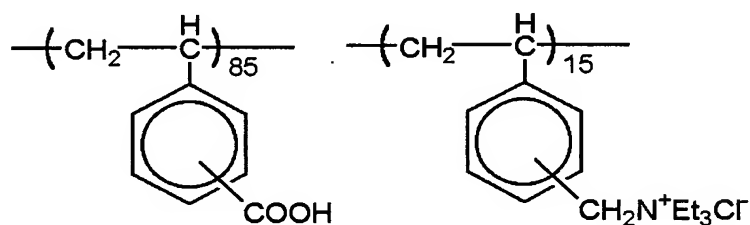
下記共重合体P(分子量28000)      0.3 g

メタノール      100 g

水      1 g

【0125】

共重合体P



【0126】

合成例1 (B1成分: カルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物(共重合体)の合成)

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20 ml三口フラスコに、メタクリル酸n-プロピル6.39 g(0.045モル)、メタクリル酸1.29 g(0.015モル)及び1-メトキシ-2-プロパノール20 gを入れ、湯水浴により

65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-601」（和光純薬（株）製）0.15gを加え70℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにメタクリル酸n-プロピル6.39g（0.045モル）、メタクリル酸1.29g（0.015モル）、1-メトキシ-2-プロパノール20g及び「V-601」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、さらに90℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後、メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの共重合体の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ53,000であった。

#### 【0127】

合成例2（B1成分：カルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子化合物（共重合体）の合成）

上記合成例1と同様の操作によって、メタクリル酸エチル／メタクリル酸イソブチル／メタクリル酸（モル％：35/35/30）を使用して共重合体を合成した。その重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ50,000であった。

#### 【0128】

合成例3（B1成分：カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂の合成）

冷却管コンデンサー、攪拌機を備えた500mlの三口丸底フラスコに、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸14.6g（0.109モル）、テトラエチレングリコール13.3g（0.0686モル）及び1,4-ブタンジオール2.05g（0.0228モル）を加え、N,N-ジメチルアセトアミド118gに溶解した。これに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート30.8g（0.123モル）、ヘキサメチレンジイソシアネート13.8g（0.0819モル）及び触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ0.1gを添加し、攪拌下、90℃、7時間加熱した。

この反応液にN,N-ジメチルアセトアミド100ml、メタノール50ml及び

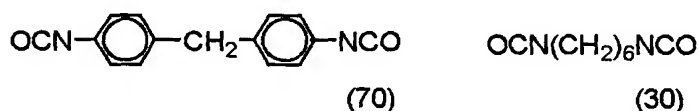
酢酸 50 ml を加え、攪拌した後に、これを水 4 リットル中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーを濾別し、水にて洗浄後、減圧乾燥させることにより、60 g のポリマーを得た。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて分子量を測定したところ、重量平均 (ポリスチレン標準) で 70,000 であった。また、滴定によりカルボキシル基含量を測定したところ 1.43 meq/g であった。

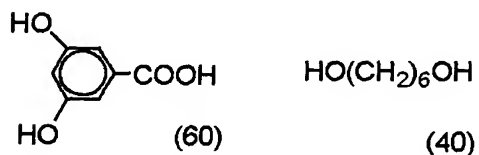
【0129】

合成例 4 (B1 成分: カルボキシル基を有するポリウレタン樹脂の合成)

以下のジイソシアネート化合物 (モル%)



及び以下のジオール化合物 (モル%)



を用いて、合成例 3 と同様にして共重合体を合成した。得られた共重合体の滴定による酸含量は 1.72 meq/g であり、重量平均分子量 (ポリスチレン標準) は 80,000 であった。

【0130】

上述のようにして得たアルミニウム支持体に、以下の感光液 1 を塗布量が 0.85 g/m<sup>2</sup> になるようにワイヤーバーで塗布した後、TABAI 社製 PERFECT OVER PH200 にて WindControl を 7 に設定して 140℃、50 秒で乾燥した。更にその上に感光液 2 を塗布量が 0.2 g/m<sup>2</sup> になるようにワイヤーバーで塗布した後、TABAI 社製 PERFECT OVER PH200 にて WindControl を 7 に設定して 120℃、60 秒で乾燥し、2 層構成の感熱層を有する平版印刷版原版を得た。

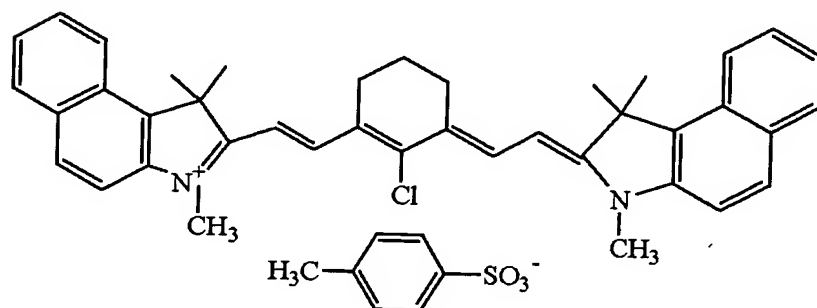
【0131】

(感光液1)

上記合成例2の共重合体	0.050 g
上記合成例4の共重合体	0.050 g
N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/ アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (36/34/30重量平均分子量50000)	1.896 g
クレゾールノボラック (m/p=6/4 重量平均分子量4500、 残存モノマー0.8wt%)	0.237 g
シアニン染料A	0.109 g
4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0.063 g
無水テトラヒドロフタル酸	0.190 g
p-トルエンスルホン酸	0.008 g
エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの	0.05 g
フッ素系界面活性剤 (F176、大日本インキ工業(株)社製)	0.035 g
メチルエチルケトン	26.6 g
1-メトキシ-2-プロパノール	13.6 g
$\gamma$ -ブチロラクトン	13.8 g

【0132】

シアニン染料A



## 【0133】

## (感光液2)

上記合成例2の共重合体	0.050g
上記合成例4の共重合体	0.050g
クレゾールノボラック (m/p=6/4 重量平均分子量4500、 残存モノマー0.8wt%)	0.237g
シアニン染料A	0.047g
ステアリン酸ドデシル	0.060g
3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート	0.030g
フッ素系界面活性剤 (F176(20%溶液)、大日本インキ工業(株)社製)	0.110g
フッ素系界面活性剤 (MCF312F(30%溶液)、大日本インキ工業(株)社製)	0.12g
メチルエチルケトン	15.1g
1-メトキシ-2-プロパノール	7.7g

## 【0134】

## [現像液の調製]

(SiO<sub>2</sub>含有のアルカリ性現像液の調製)

酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>及び酸化カリウムK<sub>2</sub>Oの混合比SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>Oが1.1のケイ酸カリウム4.0%水溶液1リットルに各種カチオン界面活性剤(a)～(aa)を下記表1に記載の濃度で添加し、アルカリ性現像液(1)～(30)を作製した。比較のため上記組成でカチオン界面活性剤を含まないものをアルカリ性現像液①とした。

## (非還元糖含有のアルカリ性現像液の調製)

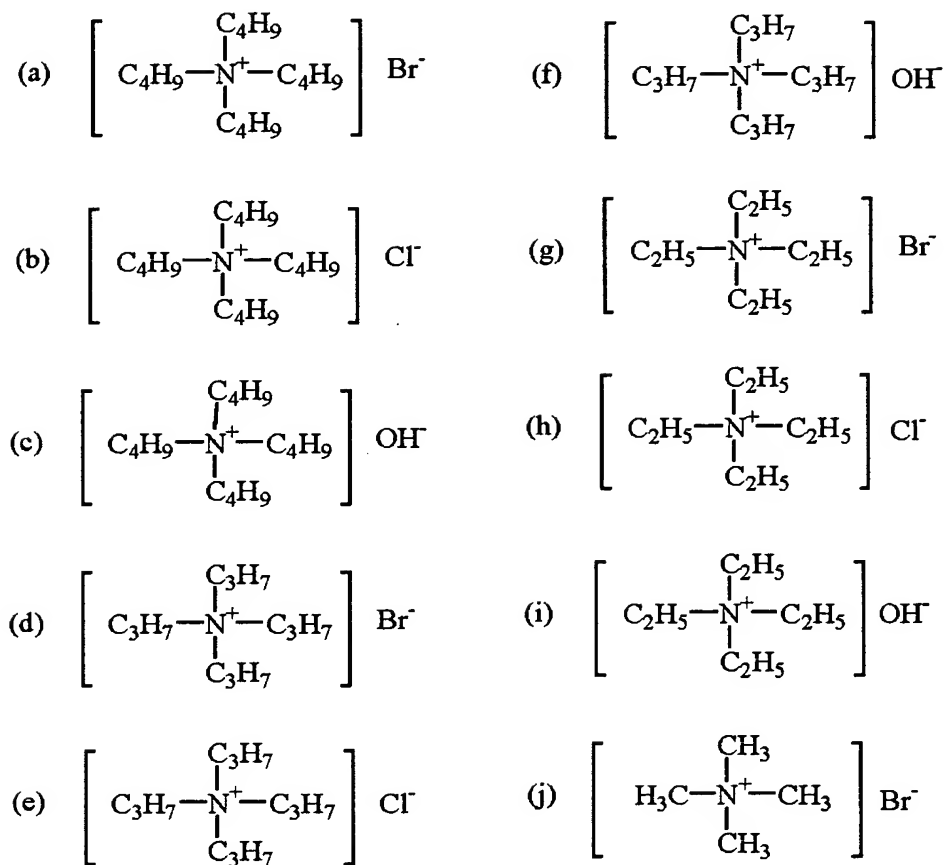
非還元糖と塩基とを組み合わせたD-ソルビット/酸化カリウムK<sub>2</sub>Oよりなるカリウム塩5.0%水溶液1リットルに各種カチオン界面活性剤(a)～(aa)を下記表1に記載の濃度で添加し、アルカリ性現像液(31)～(60)を作製した。比較のため上記組成でカチオン界面活性剤を含まないものをアルカリ性現像



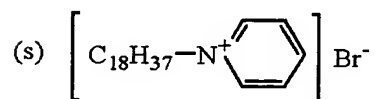
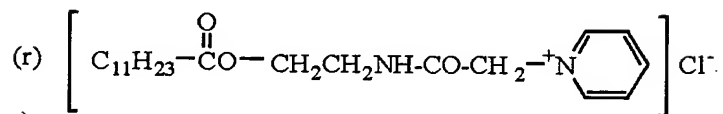
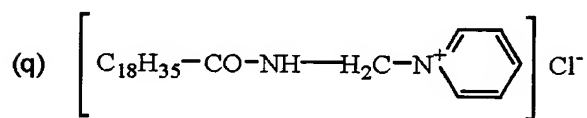
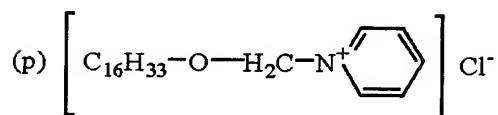
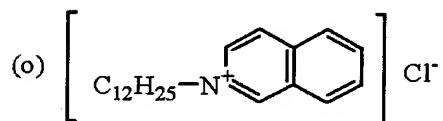
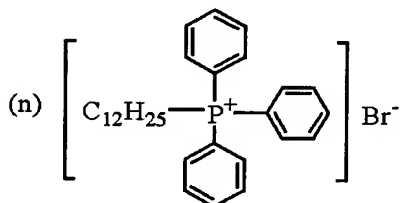
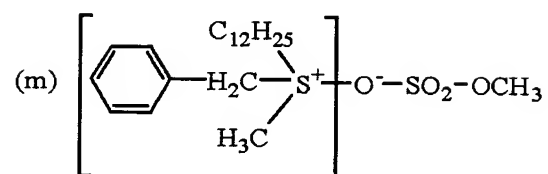
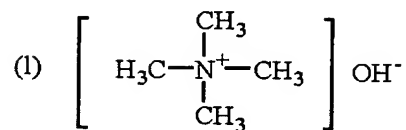
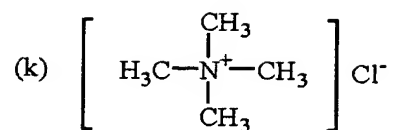
液②とした。

【 0 1 3 5 】

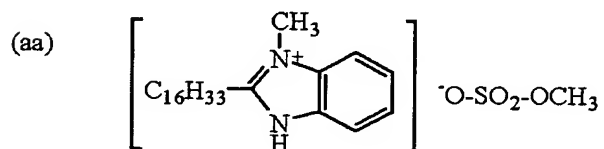
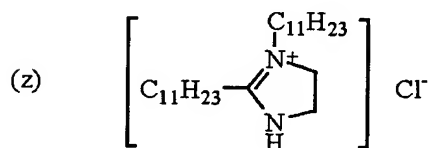
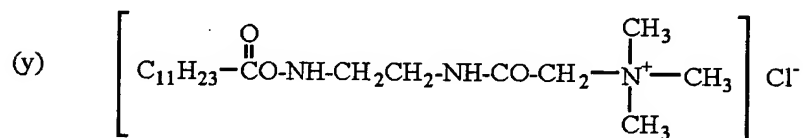
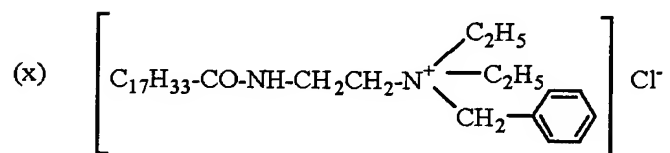
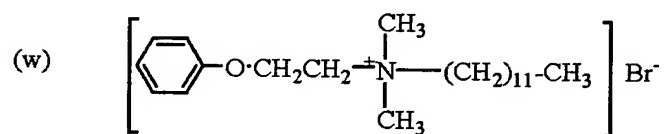
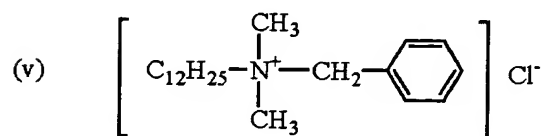
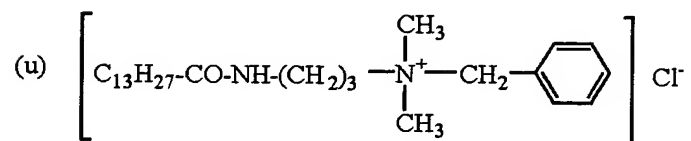
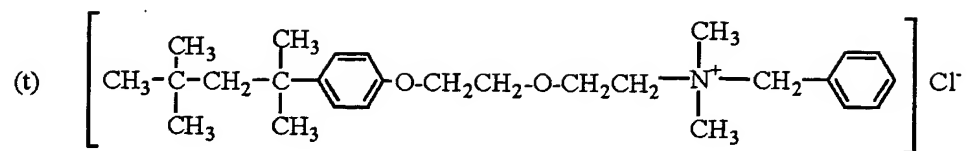
現像液に用いた界面活性剤



【0136】



【0137】



【0138】

【表1】

SiO <sub>2</sub> 含有 アルカリ性 現像液 No.	カチオン 界面活性剤		非還元糖含有 アルカリ性 現像液 No.	カチオン 界面活性剤	
		濃度 (g/L)			濃度 (g/L)
(1)	(a)	0.01	(31)	(a)	0.01
(2)	(a)	0.1	(32)	(a)	0.1
(3)	(a)	1.0	(33)	(a)	1.0
(4)	(a)	10.0	(34)	(a)	10.0
(5)	(b)	0.1	(35)	(b)	0.1
(6)	(c)	0.1	(36)	(c)	0.1
(7)	(d)	0.1	(37)	(d)	0.1
(8)	(e)	0.1	(38)	(e)	0.1
(9)	(f)	0.1	(39)	(f)	0.1
(10)	(g)	0.1	(40)	(g)	0.1
(11)	(h)	0.1	(41)	(h)	0.1
(12)	(i)	0.1	(42)	(i)	0.1
(13)	(j)	0.1	(43)	(j)	0.1
(14)	(k)	0.1	(44)	(k)	0.1
(15)	(l)	0.1	(45)	(l)	0.1
(16)	(m)	0.1	(46)	(m)	0.1
(17)	(n)	0.1	(47)	(n)	0.1
(18)	(o)	0.1	(48)	(o)	0.1
(19)	(p)	0.1	(49)	(p)	0.1
(20)	(q)	0.1	(50)	(q)	0.1
(21)	(r)	0.1	(51)	(r)	0.1
(22)	(s)	0.1	(52)	(s)	0.1
(23)	(t)	0.1	(53)	(t)	0.1
(24)	(u)	0.1	(54)	(u)	0.1
(25)	(v)	0.1	(55)	(v)	0.1
(26)	(w)	0.1	(56)	(w)	0.1
(27)	(x)	0.1	(57)	(x)	0.1
(28)	(y)	0.1	(58)	(y)	0.1
(29)	(z)	0.1	(59)	(z)	0.1
(30)	(aa)	0.1	(60)	(aa)	0.1
①	-	-	②	-	-

【0139】

【実施例1～60及び比較例1及び2】

上記のようにして作製した感熱性平版印刷版原版に出力 5 0 0 mW、波長 8 3 0 n m ビーム径 1 7  $\mu$  m ( $1/e^2$ ) の半導体レーザーを用いて主走査速度 5 m / 秒にて露光し、2 5℃に保持した。

この平版印刷版原版を、上記の各種アルカリ性現像液を満たした自動現像機 P S 9 0 0 N P (富士写真フイルム(株)製)により、現像温度 2 5℃、3 0℃、3 5℃、1 2 秒で現像処理した。現像処理が終了したのち、水洗工程を経て、ガム (G U - 7 (1 : 1)) などで処理して、製版が完了した平版印刷版を得た。

こうして得た版を以下のように評価した。

【0 1 4 0】

#### <画像部／非画像部のバランスの評価>

(非画像部の現像性の評価)

上記のようにして現像温度 2 5℃、3 0℃、3 5℃で現像処理して得た平版印刷版の非画像部の現像性を「非画像部の残膜の有無」を観察することで、官能評価を行った。

－基準－

○：十分に現像され、非画像部上に下層の残存は認められなかった。印刷物上には汚れがなかった。

△：非画像部上に下層が若干残存していた。印刷物上には汚れがなかった。

×：現像不良が認められ、非画像部に下層が残存していた。印刷物上に汚れが発生した。

【0 1 4 1】

(画像部の膜べりの評価)

上記のようにして現像温度 2 5℃、3 0℃、3 5℃で現像処理して得た平版印刷版の「画像部の欠陥」を下記基準に従い、目視により観察し、官能評価を行った。

－基準－

○：画像部の上層に欠陥は認められなかった。画像部の濃度が未露光部濃度の 9 0 % 以上であった。印刷物上でも画像部の白ぬけはなかった。

△：画像部濃度が未露光部濃度の 7 0 ～ 9 0 % であり、上層の一部に欠陥が認め

られた。印刷物上では、画像部の白ぬけはなかった。

×：画像部濃度が未露光部濃度の 7 0 % を下回り、画像部の上層に欠陥した部分があった。印刷物上に画像部の白ぬけが発生した。

結果を表 2 及び表 3 に示す。

【 0 1 4 2 】

【表 2】

例	SiO <sub>2</sub> 含有 現像液 No.	非画像部の現像性			画像部の膜べり		
		現像温度			現像温度		
		25℃	30℃	35℃	25℃	30℃	35℃
実施例 1	(1)	○	○	○	○	○	○
2	(2)	○	○	○	○	○	○
3	(3)	○	○	○	○	○	○
4	(4)	○	○	○	○	○	○
5	(5)	○	○	○	○	○	○
6	(6)	○	○	○	○	○	○
7	(7)	○	○	○	○	○	○
8	(8)	○	○	○	○	○	○
9	(9)	○	○	○	○	○	○
1 0	(10)	○	○	○	○	○	○
1 1	(11)	○	○	○	○	○	○
1 2	(12)	○	○	○	○	○	○
1 3	(13)	○	○	○	○	○	○
1 4	(14)	○	○	○	○	○	○
1 5	(15)	○	○	○	○	○	○
1 6	(16)	○	○	○	○	○	○
1 7	(17)	○	○	○	○	○	○
1 8	(18)	○	○	○	○	○	○
1 9	(19)	○	○	○	○	○	○
2 0	(20)	○	○	○	○	○	○
2 1	(21)	○	○	○	○	○	○
2 2	(22)	○	○	○	○	○	○
2 3	(23)	○	○	○	○	○	○
2 4	(24)	○	○	○	○	○	○
2 5	(25)	○	○	○	○	○	○
2 6	(26)	○	○	○	○	○	○
2 7	(27)	○	○	○	○	○	○
2 8	(28)	○	○	○	○	○	○
2 9	(29)	○	○	○	○	○	○
3 0	(30)	○	○	○	○	○	○
比較例 1	①	×	△	○	○	×	×

【0143】

【表3】

例	非還元糖含有 現像液 No.	非画像部の現像性			画像部の膜べり		
		現像温度			現像温度		
		25℃	30℃	35℃	25℃	30℃	35℃
実施例31	(31)	○	○	○	○	○	○
32	(32)	○	○	○	○	○	○
33	(33)	○	○	○	○	○	○
34	(34)	○	○	○	○	○	○
35	(35)	○	○	○	○	○	○
36	(36)	○	○	○	○	○	○
37	(37)	○	○	○	○	○	○
38	(38)	○	○	○	○	○	○
39	(39)	○	○	○	○	○	○
40	(40)	○	○	○	○	○	○
41	(41)	○	○	○	○	○	○
42	(42)	○	○	○	○	○	○
43	(43)	○	○	○	○	○	○
44	(44)	○	○	○	○	○	○
45	(45)	○	○	○	○	○	○
46	(46)	○	○	○	○	○	○
47	(47)	○	○	○	○	○	○
48	(48)	○	○	○	○	○	○
49	(49)	○	○	○	○	○	○
50	(50)	○	○	○	○	○	○
51	(51)	○	○	○	○	○	○
52	(52)	○	○	○	○	○	○
53	(53)	○	○	○	○	○	○
54	(54)	○	○	○	○	○	○
55	(55)	○	○	○	○	○	○
56	(56)	○	○	○	○	○	○
57	(57)	○	○	○	○	○	○
58	(58)	○	○	○	○	○	○
59	(59)	○	○	○	○	○	○
60	(60)	○	○	○	○	○	○
比較例2	②	×	△	○	○	×	×

【0144】

## 【発明の効果】

本発明の製版方法によれば、支持体上に水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含



む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増加する上部感熱層とを有する感熱性ポジ型平版印刷版からの製版において、特定のアルカリ性現像液を用いることにより、上部感熱層の画像部の現像液に対する耐溶解性を高く保ちながら、上部感光層の露光部及び下層の溶解性を十分なものとすることができ、画像部に欠陥なく高鮮鋭で鮮明な画像を形成することができる。

【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】    画像形成層が積層構造になっている感熱性ポジ型平版印刷版からの製版において、画像部に欠陥なく高鮮鋭で鮮明な画像を形成する方法を提供する。

【解決手段】    平版印刷版用支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含み、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増加する上部感熱層とを有する感熱性ポジ型平版印刷版を露光後、カチオン界面活性剤を含有するアルカリ性現像液で現像処理することを特徴とする、平版印刷版の製版方法。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社